

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C08F 279/02</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/32662</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>8. Juni 2000 (08.06.00)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/09097</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>25. November 1999 (25.11.99)</b>  (30) Prioritätsdaten: 198 55 408.7      1. Dezember 1998 (01.12.98)      DE 199 27 125.9      15. Juni 1999 (15.06.99)      DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>SCHWABEN, Hans-Dieter [DE/DE]; Lindenstrasse 6a, D-67361 Freisbach (DE). MOORS, Rainer [DE/DE]; Danziger Strasse 5, D-76726 Germersheim (DE). MÖDERSHEIM, Norbert [DE/DE]; Taunusstrasse 3, D-67227 Frankenthal (DE).</b>  (74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>		(81) Bestimmungsstaaten: <b>AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: <b>HIGHLY SHOCK-RESISTANT POLYSTYRENE INJECTION MOLDING DIE</b> (54) Bezeichnung: <b>HOCHSCHLAGFESTE POLYSTYROL-SPRITZGIESSTYPE</b> (57) Abstract <p>The invention relates to a shock-resistant polystyrene with a maximum caoutchouc content of 10 wt.-%. The polystyrene has a melt-volume flow rate MVR (200 °C/5 kg, measured according to ISO 1133) in the range of 8 to 12 cm<sup>3</sup>/10 min and a Charpy impact test value (according to ISO 179/1eA, notch milled) in the range of 16 to 20 kJ/m<sup>2</sup>.</p> (57) Zusammenfassung <p>Schlagzähes Polystyrol mit einem Kautschukgehalt von maximal 10 Gew.-%, wobei das schlagzähe Polystyrol eine Schmelze-Volumen-Fließrate MVR (200 °C/5 kg gemessen nach ISO 1133) im Bereich von 8 bis 12 cm<sup>3</sup>/10 min und eine Charpy Kerbschlagzähigkeit (nach ISO 179/1eA, Kerbe gefräst) im Bereich von 16 bis 20 kJ/m<sup>2</sup> aufweist.</p>		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Hochschlagfeste Polystyrol-Spritzgießtype

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft schlagzähes Polystyrol mit einem Kautschukgehalt von maximal 10 Gew.-% sowie ein Verfahren zur Herstellung.

- 10 Hochschlagfeste Polystyrole (HIPS) mit einem typischen Kautschukgehalt zwischen 7 und 9 % nehmen dank ihres günstigen Preis-/Leistungsverhältnisses einen festen Platz in der Bau-, Sanitär- und Möbelindustrie sowie als Gehäusewerkstoff in der Unterhaltungselektronik und der Computerindustrie ein. Aus histo-
- 15 rischen Gründen werden dabei zum großen Teil Materialtypen eingesetzt, die sich aufgrund ihrer Zusammensetzung, ihrer morphologischen Struktur und ihres molekularen Aufbaus sowohl für die Extrusion als auch für das Spritzgießen eignen.

- 20 Universaltypen sind immer Kompromißtypen. Optimierte Eigenschaften sind nur mit maßgeschneiderten Werkstoffen zu erreichen, die dann aber beachtliche Potentiale zur Senkung der Kosten und zur Erhöhung der Produktivität mitbringen können. Beides sind nachdrücklich vorgebrachte Forderungen von OEMs und Verarbeitern.

25

Auch die hinsichtlich Größe und Wanddicke immer anspruchsvolleren Konstruktionen erfordern heute leistungsfähige schlagfeste PS-Typen, die speziell auf die Verarbeitungsparameter beim Spritzgießen zugeschnitten sind. Eine bessere Verarbeitbarkeit bei

30 hoher mechanischer Festigkeit standen somit an der Spitze des Anforderungsprofiles für ein neues Spritzgußprodukt.

- Verbesserung der Verarbeitbarkeit heißt in erster Linie Erhöhung der Fließfähigkeit. Zwei Wege führen bei schlagfestem Polystyrol
- 35 zu diesem Ziel:

- die Zugabe von Schmiermitteln, die allerdings die Wärmeformbeständigkeit deutlich verschlechtert, und
- 40 - die Verringerung des Molekulargewichts, die eine Abnahme der mechanischen Festigkeit zur Folge hat.

- Schlagfeste Polystyrole mit verbesserter Fließfähigkeit sind beispielsweise beschrieben in US 5,244,977, US 4,433,099 oder
- 45 EP-A 0 648 789. Die erreichten Zähigkeiten und/oder Schmelzfließraten sind aber für viele Spritzgußanwendungen nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, den genannten Nachteilen abzuhelpfen und ein neues, kautschukmodifiziertes Polystyrol mit optimalen Spritzgußeigenschaften ohne Kompromisse bei den Gebrauchseigenschaften zu entwickeln. Das Material sollte wirtschaftlich in der Verarbeitung sein und tieftemperaturschlagzähe Teile mit gutem Oberflächenglanz und der für Polystyrol typischen Medienbeständigkeit ergeben.

Demgemäß wurde ein schlagzähes Polystyrol mit einem Kautschukgehalt von maximal 10 Gew.-% gefunden, wobei das schlagzähe Polystyrol eine Schmelze-Volumen-Fließrate MVR (200°C/5 kg gemessen nach ISO 1133) im Bereich von 8 bis 12 cm<sup>3</sup>/10 min und eine Charpy Kerbschlagzähigkeit (nach ISO 179/1eV, Kerbe gefräst) im Bereich von 16 bis 20 kJ/m<sup>2</sup> aufweist.

Die mittlere Teilchengröße der Kautschukpartikel des erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrols liegt im allgemeinen im Bereich von 1,5 bis 2,5 µm.

Der Kautschukgehalt liegt bevorzugt im Bereich von 7 bis 9 Gew.-%.

Bevorzugt weist das schlagzähe Polystyrol eine Vicat-Erweichungstemperatur B von mindestens 89°C auf. Die Matrix ist bevorzugt ausschließlich aus Polystyrol aufgebaut.

Das schlagzähes Polystyrol weist noch nach 5-facher Verarbeitung bei 250°C eine Charpy Kerbschlagzähigkeit im Bereich von 12 bis 16 kJ/m<sup>2</sup> auf.

Zur Herstellung des schlagzähen Polystyrols kann ein Kautschuk mit einer Lösungsviskosität im Bereich von 50 bis 250 mPas (gemessen als 5,4 gew.-%ige Lösung in Toluol) verwendet werden.

Als Kautschukkomponente für das erfindungsgemäße schlagfeste Polystyrol werden bevorzugt Homo-Polybutadiene eingesetzt. Diese Kautschuke bestehen aus 1,2-vinyl-, 1,4-cis- und 1,4-trans-Einheiten. Polybutadiene mit einem 1,4-cis-Anteil von mehr als 95 % haben sich als besonders geeignet erwiesen. Besonders bevorzugt werden Polybutadiene mit einem 1,4-cis-Anteil von mehr als 95 % und einer Lösungsviskosität im Bereich von 50 bis 250 mPas eingesetzt. In der Regel führen Polybutadiene mit einer niedrigeren Lösungsviskosität zu Produkten mit zu geringer Kautschukteilchengröße und damit zu schlechten mechanischen Eigenschaften, während Polybutadiene mit einer höheren Lösungsviskosität als 250 mPas

zu Kautschuklösungen führen, die infolge ihrer hohen Viskosität nicht mehr zuverlässig zu handhaben sind.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung des schlagzähen  
5 Polystyrols gefunden, wobei man kontinuierlich eine Lösung des Kautschuks in Styrol in einem ersten Rührreaktor in Gegenwart von 50 bis 500 ppm eines peroxidischen Initiators, bezogen auf die eingesetzte Menge an Styrol, bei einem Feststoffgehalt des Reaktionsgemisches im Bereich von 5 bis 20 Gew.-% polymerisiert, in  
10 einem zweiten Rührreaktor in Gegenwart eines Molekulargewichtsreglers bei einem Feststoffgehalt des Reaktionsgemisches, der über dem Phaseninversionspunkt liegt, polymerisiert und in mindestens einem weiteren Reaktor bis zu einem Feststoffgehalt von mindestens 75 Gew.-% polymerisiert.

15

Bevorzugt wird im ersten Rührreaktor bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 135°C und im zweiten Rührreaktor bei einer Temperatur im Bereich von 115 bis 140°C polymerisiert.

20 Das Reaktionsgemisch kann anschließend in einer Entgasungszone bei einer Temperatur im Bereich von 210 bis 235°C entgast werden.

Der Kautschuk wird in monomerem Styrol unter Zusatz von bis zu 25 % eines indifferenten Lösungsmittels gelöst. Als Lösungsmittel  
25 geeignet sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Ethylbenzol oder Xylol. Bevorzugt ist Ethylbenzol.

Dieser Kautschuklösung wird bei Bedarf ein Mineralöl vom Typ eines medizinischen Weißöls ("Weißöl") als Fließhilfsmittel  
30 in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% und ein Antioxidans vom Typ eines sterisch gehinderten Phenols in Mengen von bis zu 0,3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Kautschuklösung, zugegeben.

Als peroxidischer Initiator wird ein organisches Peroxid  
35 verwendet, das bei der jeweiligen Reaktionstemperatur eine Halbwertszeit von etwa 5 bis 30 Minuten aufweist. Man kann Alkyl- oder Acylperoxide, Hydroperoxide, Perester oder Peroxycarbonate einsetzen. Vorzugsweise verwendet man einen pfropfaktiven Initiator wie Dibenzoylperoxid, t-Butylperoxi-2-ethyl-  
40 hexanoat, t-Butylperbenzoat, 1,1-Di-(t-butylperoxy)-cyclohexan oder 1,1-Di-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan. Der Initiator wird in den ersten Rührkessel bevorzugt in einer Menge von 50 bis 500 ppm, bezogen auf das monomere Styrol und bevorzugt als Lösung in einem inerten Lösungsmittel, z.B. Ethyl-  
45 benzol, kontinuierlich zugegeben.

Als Molekulargewichtsregler können die üblicherweise verwendeten Mercaptane mit 4 bis 18 C-Atomen in einer Menge von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf Styrol, eingesetzt werden. Besonders bewährt haben sich n-Butyl, n-Octyl sowie n- und t-Dodecyl-  
5 mercaptan. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es wichtig, das Mercaptan im zweiten Rührkessel zuzugeben.

In der Regel wird für die Polymerisation der Matrix des erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrols ausschließlich Styrol  
10 eingesetzt. Bevorzugt werden keine bi- oder mehrfunktionellen Comonomeren, wie Butandiololdiacrylat oder Divinylbenzol, verwendet.

Das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol stellt ein neues  
15 Produkt mit herausragenden Eigenschaften für Spritzguß dar, das die Herstellung großformatiger Gehäuseteile erheblich erleichtert.

Gerade bei der Herstellung von größeren Formen kommt es auf das  
20 richtige Grundprodukt an. Auf ein Produkt, das mit besonders leichtem Schmelzefluß optimale Verarbeitungsparameter ermöglicht. Mit einer idealen Kombination aus Schlagzähigkeit, Fließfähigkeit und Reißbeständigkeit setzt das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol neue Maßstäbe für die Performance von schlagzähen Poly-  
25 styrolen. Als leichtfließendes Produkt ist es auch für das verbreitete Gasinnendruckverfahren gut geeignet. Die hohe mono- und multiaxiale Zähigkeit erlaubt dünne Wandstärken und garantiert eine lange Lebensdauer, selbst bei extremer Beanspruchung. Das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol kann sowohl in natur  
30 belassen als auch individuell eingefärbt werden. Weitere Zusatzausrüstungen, wie Antistatika, UV-Stabilisatoren oder Gleitmittel sind ebenfalls möglich.

Das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol kann beispielsweise  
35 mit folgenden Komponenten entweder alleine oder in Kombination modifiziert werden:

- Nicht zähmodifiziertes Standard-Polystyrol (GPPS). Als  
Standard-Polystyrol eignen sich Produkte mit einem Molekulargewicht ( $M_w$ ) zwischen 170 000 g/mol und 400 000 g/mol.  
40 Diese Standard-Polystyrol-Marken können bereits z.B. bis zu 8 Gew.-% eines Gleitmittels vom Typ Weißöl enthalten. Die Menge an zugesetztem Standard-Polystyrol liegt zwischen 0 und 75 %, bezogen auf die Summe aus Grundprodukt und  
45 Standard-Polystyrol.

- Wenn ein eingefärbtes Produkt hergestellt werden soll, können handelsübliche, für die Einfärbung von Polystyrol geeignete Farbmittel verwendet werden. Diese Farbmittel werden gegebenenfalls in einer Menge von bis zu 5 Gew. %, bezogen auf die Summe aus Grundprodukt und Standard-Polystyrol benötigt.
- Als Flammenschutzmittel können bei Bedarf bis zu 40 Prozent, bezogen auf die Summe aus Grundprodukt und Standard-Polystyrol handelsübliche, für die Flammfestausrüstung von Polystyrol geeignete Substanzen bzw. Substanzkombinationen zugegeben werden.
- Als Fließhilfsmittel wird Weißöl, bevorzugt einer Viskosität von 60 bis 120 mPas in einer Menge von bis zu 7 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Grundprodukt und Standard-Polystyrol, zugesetzt.
- Als Lichtschutzmittel werden bei Bedarf bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Grundprodukt und Standard-Polystyrol, für Polystyrol geeignete Substanzen oder Substanzkombinationen zugegeben. Geeignete Substanzen sind z.B. in Gächter/Müller, Kunststoff-Additive, 2. Ausgabe, Carl Hanser Verlag München Wien 1983, Kap. 3 beschrieben.
- Als Antioxidantien werden sterisch gehinderte Phenole in Mengen bis zu 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Grundprodukt und Polystyrol, eingesetzt.
- Als sonstige typische Polymeradditive können z.B. bis zu 1 Gew.-% einer Metallseife, bis zu 5 Gew.-% eines Wachses, bis zu 5 Gew.-% Silikonöl, bis zu 0,5 Gew.-% optische Aufheller, bis zu 30 Gew.-% (neben dem erfindungsgemäß verwendeten Kautschuk) sonstige Schlagzähverbesserer sowie bis zu 35 Gew.-% Füllstoffe und Verstärkungsmittel, jeweils bezogen auf die Summe aus Grundprodukt und Standard-Polystyrol zugegeben werden.

#### Bessere Fließfähigkeit

- Mit dem erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrol lassen sich bei allen Wandstärken deutlich längere Fließwege realisieren als mit vergleichbaren Polystyrolen. Dies wird an den in Spiralwerkzeugen mit unterschiedlicher Wandstärke erzielten Fließweglängen deutlich. So lassen sich sowohl dünnwandige als auch große Bauteile mit komplexen Geometrien problemlos und mit hoher Produktivität herstellen.

### Bessere Schlagzähigkeit

In der Kombination aus Fließfähigkeit und Kerbschlagzähigkeit definiert das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol einen neuen  
5 Stand der Technik. In Punkto Zähigkeit wird Standard-ABS-Niveau erreicht.

### Bessere Spannungsrißbeständigkeit

10 Bei Spannungsrißtests erweist sich das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol durchweg als Produkt mit einer recht hohen Beständigkeit sowohl gegenüber i-Propanol, das in vielen Reinigungsmitteln enthalten ist, als auch gegenüber fetthaltigen Lebensmitteln.

### 15 Mehrfachverarbeitung

Das Verhalten von schlagfesten Polystyrolen bei wiederholter Verarbeitung ist immer dann von Bedeutung, wenn Teile recycelt  
20 werden. Das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol wurde 5 mal bei 250°C verarbeitet und die Schlagzähigkeit nach jedem Verarbeitungsschritt bestimmt.  
Hervorzuheben ist, daß das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol nach 5 Verarbeitungsschritten immer noch deutlich höhere Zähig-  
25 keitswerte aufweist als die Neuware des Vergleichsmaterials.

### Wärmeformbeständigkeit

Obwohl der Meltindex von erfindungsgemäßem schlagzähem Polystyrol  
30 praktisch doppelt so hoch ist wie bei herkömmlichen Polystyrolen, ist die Wärmeformbeständigkeit gleich hoch. Deutlich höher liegen auch die Kerbschlagzähigkeit (65 %) und die multiaxiale Zähigkeit (bis 90 %).

### 35 Optische Eigenschaften

Das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol ist ein opales Produkt, dessen Eigenfarbe auf dem gleichen Niveau der anderen hochschlagfesten Polystyrole liegt und in der Regel matte  
40 Oberflächen ergibt.

Bei hohen Masse- und Werkzeugtemperaturen sind jedoch auch Oberflächen mit hohen Glanzwerten möglich.

Das erfindungsgemäße schlagzähe Polystyrol zeichnet sich dabei  
45 durch höchste Kennwerte in der Zähigkeit, Fließfähigkeit und Wärmeformbeständigkeit aus. Die exzellenten mechanischen Eigen-



schaften garantieren eine extrem leichte Verarbeitbarkeit und somit eine Vielzahl von individuellen Anwendungen; wie z.B. für:

- 5 - Unterhaltungs-Elektronik (Frontrahmen und Rückwände für TV, Chassis und Blenden für Videorecorder oder Stereoanlagen)
- Büro- und Informationstechnik (Tastaturen, Drucker, PC-Blenden und -Gehäuse etc.)
- 10 - Haushaltsgeräte (Innenteile für Staubsauger und Kühlgeräte)
- Möbel (Schubladen und Leisten)
- Audio- und Videokassetten (Gehäuseteile) u.v.a.

15

#### Beispiele

Die Eigenschaften der in den Beispielen und Vergleichsversuchen erhaltenen Produkte wurden an entsprechenden Proben wie folgt

20 gemessen:

- Die Viskositätszahl (VZ des Polystyrols in ml/g wurde gemäß DIN 53 724 als 0,5%ige Lösung in Toluol bei 23°C bestimmt.
- 25 - Polybutadien wurde durch Iodzahl bestimmt.
- Die Charpy-Kerbschlagzähigkeit  $a_K$  (Kerbe gefräst) wurde in einem Schlagbiegeversuch gemäß ISO 179/1eA bestimmt.
- 30 - Streckspannung, E-Modul und Reißdehnung wurden im Zugversuch nach ISO 527 bestimmt. Die vorgeschriebenen Norm-Probekörper wurden durch Spritzguß bei einer Massetemperatur von 220°C und einer Formtemperatur von 45°C hergestellt.
- 35 - Der Schmelzfließindex (MVI 200°C/5 kp) wurde nach ISO 1133 und die Vicat Erweichungstemperatur B nach ISO 306 bestimmt.
- Die mittlere Teilchengröße der Kautschukpartikel wurde mit einem "Mastersizer" der Firma Malvern Instruments erhalten
- 40 und wird als  $d_{50}$ -Wert in  $[\mu\text{m}]$  angegeben.

Die in den Beispielen und Vergleichsversuchen angegebenen Mengen in Prozent oder ppm beziehen sich auf das Gewicht.

45

## Beispiel 1

- In der Reaktorkaskade aus zwei in Serie geschalteten Rührkesseln K1 und K2 mit 12 bzw. 30 l Inhalt und zwei Turmreaktoren T1 und T2 von jeweils 30 l Inhalt wird eine Lösung von 6,6 % Polybutadienkautschuk (Lösungsviskosität 140 mPas, 1,4-cis-Gehalt > 96 %), 5 % Ethylbenzol, 1% Weißöl und 0,1 % eines handelsüblichen Antioxidans in 87,3 % Styrol bei einem Durchsatz von 12 kg/h bis zu einem Feststoffgehalt von  $80 \pm 1$  % polymerisiert.
- 10 Diese Kautschuklösung wird kontinuierlich auf 120°C vorgewärmt, mit 170 ppm 1,1-Di-t-butylperoxi-3,3,5-trimethylcyclohexan (als 2%ige Lösung in Ethylbenzol) versetzt und dem ersten Rührkessel zugeführt, in dem die mittlere Verweilzeit 15 Minuten bei 122°C beträgt. Der Kesselinhalt wird mittels Zahnradpumpe kontinuierlich
- 15 lisch ausgetragen, mit 650 ppm t-Dodecylmercaptan versetzt und dem zweiten Rührkessel zugeführt. Darin wird die Lösung unter Rühren (Ankerrührer, Drehzahl 100 min<sup>-1</sup>) mit einer mittleren Verweilzeit von 50 Minuten bei 125°C gehalten. Der Inhalt wird kontinuierlich mit einer Zahnradpumpe den Turmreaktoren zugeführt, in denen von
- 20 127 auf 145°C ansteigend bis zu einem Feststoffgehalt von 55 % bzw. von 145°C auf 160°C ansteigend bis zu einem Feststoffgehalt von 80 % polymerisiert wird. Das ausgetragene Gemisch wird im Wärmetauscher W auf 225°C erhitzt und in den auf 3 mbar gehaltenen Behälter EG entspannt, Lösungsmittel und nicht umgesetztes
- 25 Monomer abgezogen, kondensiert und zurückgeführt.

## Vergleichsversuch 1 (Typ A)

- Es wird verfahren, wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit dem
- 30 Unterschied, daß Polybutadien mit einer Lösungsviskosität von 165 mPas und einem 1,4-cis-Gehalt von 35 % eingesetzt und bei der Polymerisation kein Peroxid zugesetzt wird. Die Reaktionstemperaturen in den beiden ersten Reaktoren werden deshalb jeweils 8°C höher eingestellt als beispielesgemäß; die Reaktions-
- 35 temperaturen in den Turmreaktoren werden so eingestellt, daß sich ein Feststoffgehalt von 55 % bzw. 80 % ergibt.

## Beispiel 2

- 40 In einer kontinuierlich betriebenen Reaktorkaskade aus zwei in Serie geschalteten Rührkesseln (4 m<sup>3</sup> und 12 m<sup>3</sup>) und zwei Reaktionstürmen zu je 11 m<sup>3</sup> Inhalt wird eine Lösung aus 6,6 % Polybutadienkautschuk (Lösungsviskosität 140 mPas, 1,4-cis-Gehalt > 96 %), 5 % Ethylbenzol als Lösungsmittel, 1 % Weißöl, 87,3 %
- 45 Styrol und 0,1 % Antioxidans bei einem Durchsatz von 8750 kg/h bis zu einem Umsatz von  $80 \pm 1$  % polymerisiert (= 7000 kg/h Grundprodukt).

Die Kautschuklösung wird auf 110°C vorgewärmt, mit 190 ppm 1,1-Di-t-butylperoxi-3,3,5-trimethylcyclohexan (als 5%ige Lösung in Ethylbenzol) versetzt und dann im ersten Rührkessel 16 Minuten bei 122°C gehalten. Der Kesselinhalt wird mittels einer Zahnrad-  
5 pumpe kontinuierlich mit 675 ppm t-Dodecylmercaptan versetzt und dem zweiten Rührkessel zugeführt, in dem unter Rühren (Anker-rührer, 30 min<sup>-1</sup>) 45 Minuten (mittlere Verweilzeit) bei 125°C gehalten wird. Der Kesselinhalt wird kontinuierlich mittels Zahnradpumpe einem 11-m<sup>3</sup>-Turmreaktor zugeführt, in dem von 127  
10 auf 147°C ansteigend bis zu einem Feststoffgehalt von 57 % polymerisiert wird. Schließlich wird in einem weiteren Turmreaktor gleicher Größe von 145°C auf 158°C ansteigend bis zu einem Feststoffgehalt von 80 % polymerisiert. Der Austrag wird dann auf 223°C erhitzt und in einen auf 2 mbar gehaltenen Behälter (EG)  
15 entspannt. Lösungsmittel und nicht umgesetztes Monomer werden abgezogen und zurückgeführt.

Als Vergleichsmaterialien wurden zwei schlagzähe Polystyrole Typ A (PS 476L der BASF) und Typ B (PS 475K der BASF) verwendet.

20

Vergleicht man die Kerneigenschaften von schlagzähem Polystyrol, das nach Beispiel 1 hergestellt wurde, mit denen der bisherigen Standardtypen A und B, so ist der technische Fortschritt un-  
mittelbar sichtbar (Tabelle 1). Bei unveränderter Wärmeform-  
25 beständigkeit (Vicat B) liegt der Schmelzindex doppelt so hoch, und alle mechanischen Kenngrößen sind deutlich besser als die der traditionellen Produkte.

Bedingt durch kleinere Kautschukpartikel liefert Polystyrol nach  
30 Beispiel 1 Oberflächen mit höheren Glanzwerten als die Typen A und B. Bei Massetemperaturen von 260°C und 280°C und hohen Werkzeugtemperaturen resultieren sogar Glanzwerte, die nahezu das Niveau erreichen, das für eine Polystyrol-Glanzmarke typisch ist.

35 Die Ergebnisse von Spannungsrißtests zeigen die gute Beständigkeit von Polystyrol nach Beispiel 1 im Vergleich zu den Typen A und B. Die Prüfungen wurden mit fünf Medien durchgeführt, mit denen Artikel aus Polystyrol häufig in Kontakt kommen (Iso-Propanol, das in vielen Reinigern enthalten ist, Speiseeis,  
40 Kaffeesahne, Joghurt sowie eine 1:1-Mischung aus Olivenöl und Ölsäure). Dabei wurden spritzgegossene Probestäbe (80 mm x 15 mm x 2 mm) 24 Stunden lang über eine Radius von 100 mm gebogen, wobei die unter Zugspannung stehende Seite mit dem Medium benetzt war. Im Anschluß daran wurde die Brucharbeit an den Probestäben in  
45 einem Schlagtest bestimmt.

Als Resultat zeigt Tabelle 2 die durch das Medium ausgelöste Abnahme der Schlagzähigkeit in Prozent. Polystyrol nach Beispiel 1 schneidet gegenüber allen getesteten Medien besser ab als Typ A. Gegenüber Typ B zeigt Polystyrol nach Beispiel 1 5 leichte Vorteile gegenüber Eis, Kaffeesahne und Joghurt.

Die Kerbschlagzähigkeit des neuen Spritzgußprodukts liegt bei Raumtemperatur um 65 % höher als die der bisherigen schlagzäh Standardtypen (siehe Tabelle 1). Für viele Einsatzgebiet ist 10 daneben auch das Zähigkeitsniveau bei tiefen Temperaturen von Bedeutung (z.B. in der Kühlgeräteindustrie). Das erhöhte Zähigkeitsniveau bleibt auch bis zu -20°C erhalten, darunter tritt eine Angleichung ein.

15 Wie deutlich die hohe Fließfähigkeit der neuen Type die Verarbeitbarkeit tatsächlich verbessert, zeigen die Resultate von Versuchen mit der Fließspirale (Schmelztemperatur = 220°C, Werkzeugtemperatur = 45°C; p = 1000 bar).

20 Unter den gewählten Spritzbedingungen und bei einer Wanddicke von 2,5 mm erreicht das neue Produkt eine Fließweglänge von 600 mm gegenüber lediglich 450 mm bei Typ A. Bei einer geringeren Wanddicke von 1 mm beträgt das Verhältnis 200 mm zu 120 mm, was einem Plus von beachtlichen 67 % entspricht.

25 Längere Fließwege bedeuten für Praxis,

- daß Angußsysteme (bei neuen Spritzgießwerkzeugen) einfacher gestaltet werden können und

30 - daß komplexe Geometrien leichter zu füllen sind.

Bei bereits ausgeführten Werkzeugen kann die hohe Fließfähigkeit eine Absenkung der Masstemperatur erlauben und damit den Weg zu 35 kürzeren Zykluszeiten und höherer Produktivität ebnen.

Das Recycling von Spritzgußteilen und insbesondere von Produktionsabfällen stellt stets die Frage nach dem Erhalt der mechanischen Eigenschaften infolge der Mehrfachverarbeitung. Zur 40 diesbezüglichen Beurteilung wurde das Polystyrol nach Beispiel 1 5 mal bei 250°C verarbeitet. Nach jedem Recyclingschritt wurden die mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Sie verdeutlichen 45 einerseits, daß sich die Zugeigenschaften sowie die Fließfähigkeit und die Wärmeformbeständigkeit gar nicht oder nur geringfügig verändern. Andererseits zeigen sie, daß die Zähigkeit mit

jedem Verarbeitungsschritt geringfügig sinkt. Nach dem fünften Verarbeitungsschritt liegt sie um rund 25 % niedriger als bei der Neuware (aber immer noch um rund 20 % über dem Ausgangsniveau von Typ A).

5

Tabelle 1: Mechanische und thermische Kennwerte im Vergleich

	Prüfung	Prüfnorm	Einheit	Bei- spiel 1	Typ A	Typ B
10	MVR 200/5	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10 min	10	5	4
	Vicat B	ISO 306	°C	90	90	90
	Charpy-a <sub>K</sub> (23°C)	ISO 179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>	18	11	11
	Charpy-a <sub>N</sub> (23°C)	ISO 179/1eU	kJ/m <sup>2</sup>	NB	NB	NB
15	Charpy a <sub>N</sub> (-30°C)	ISO 179/1eU	kJ/m <sup>2</sup>	130	135	125
	Oberflächenglanz	DIN 67 530	%	45		
	IZOD-Kerbschlag- zähigkeit (23°C)	ASTM 256-A	J/m	180		
20	Durchstoßtest	ISO 6603-2	J	15	11	8
	Streckspannung	ISO 527	MPa	26	23	25
	Bruchdehnung	ISO 527	%	50	50	40
	E-Modul	ISO 527	MPa	2000	1650	1950
25	Biegefestigkeit	ISO 178	MPa	40	35	39
	Brennverhalten	UL 94		HB	HB	HB

NB: nicht gebrochen

30

Tabelle 2: Spannungsrißbeständigkeit,  
Abnahme der Schlagzähigkeit in %

	Medium	Beispiel 1	Typ A	Typ A
35	i-Propanol	- 20 %	- 28 %	- 13 %
	Eis	- 15 %	- 21 %	- 18 %
	Kaffeesahne	- 30 %	- 46 %	- 41 %
40	Joghurt	- 15 %	- 47 %	- 15 %
	Olivenöl/ Olivensäure (1:1)	- 32 %	- 55 %	- 20 %

45

Tabelle 3: Änderung der Eigenschaftskennwerte bei Mehrfachverarbeitung

Prüfung	Prüfnorm	Einheit	Beispiel 1						Typ A	
			0x	1x	2x	3x	4x	5x	0x	5x
MVR	ISO 1133	cm <sup>3</sup> / 10 min	9,4	9,8	10,1	10,2	10,4	10,6	5,2	5,9
Vicat B	ISO 306	°C	89,2	89,2	90,0	89,3	89,7	89,7	90,6	91,2
Charpy- ak	ISO 179/ 1eA	kJ/m <sup>2</sup>	19,0	17,2	16,0	15,7	15,2	14,3	11,1	8,3
Durchstoßtest	ISO 6603-2	J	16,1	17,7	16,2	14,3	14,2	13,1	9,8	7,3
Streckspannung	ISO 527	MPa	25,0	25,0	26,0	26,0	26,0	26,0	23,7	25,1
Bruchdehnung	ISO 527	%	55,0	51,0	53,0	52,0	50,0	51,0	46,0	38,0
E-Modul	ISO 527	MPa	1980	2020	2030	2050	2050	2060	1785	1820

## Patentansprüche

1. Schlagzähes Polystyrol mit einem Kautschukgehalt von maximal 10 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß das schlagzähe Polystyrol eine Schmelze-Volumen-Fließrate MVR (200°C/5 kg gemessen nach ISO 1133) im Bereich von 8 bis 12 cm<sup>3</sup>/10 min und eine Charpy Kerbschlagzähigkeit (nach ISO 179/1eA, Kerbe gefräst) im Bereich von 16 bis 20 kJ/m<sup>2</sup> aufweist.
2. Schlagzähes Polystyrol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße der Kautschukpartikel im Bereich von 1,5 bis 2,5 µm liegt.
3. Schlagzähes Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschukgehalt im Bereich von 7 bis 9 Gew.-% liegt.
4. Schlagzähes Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das schlagzähe Polystyrol eine Vicat-Erweichungstemperatur B von mindestens 89°C aufweist.
5. Schlagzähes Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das schlagzähe Polystyrol nach 5-facher Verarbeitung bei 250°C eine Charpy Kerbschlagzähigkeit im Bereich von 12 bis 16 kJ/m<sup>2</sup> aufweist.
6. Schlagzähes Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des schlagzähen Polystyrols als Kautschuk ein Polybutadien mit einem 1,4-cis-Anteil von mehr als 95 % verwendet wird.
7. Schlagzähes Polystyrol nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des schlagzähen Polystyrols ein Kautschuk mit einer Lösungsviskosität im Bereich von 50 bis 250 mPas (gemessen als 5,4 gew.-%ige Lösung in Toluol) verwendet wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines schlagzähen Polystyrols nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man kontinuierlich eine Lösung des Kautschuks in Styrol in einem ersten Rührreaktor in Gegenwart von 50 bis 500 ppm eines peroxidischen Initiators, bezogen auf die eingesetzte Menge an Styrol, bei einem Feststoffgehalt des Reaktionsgemisches im Bereich von 5 bis 20 Gew.-% polymerisiert, in einem zweiten Rührreaktor in Gegenwart eines Molekulargewichtsreglers bei einem Feststoffgehalt des Reaktionsgemisches,

der über dem Phaseninversionspunkt liegt, polymerisiert und in mindestens einem weiteren Reaktor bis zu einem Feststoffgehalt von mindestens 75 Gew.-% polymerisiert.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Molekulargewichtsregler n-Butyl-, n-Octyl, n-Dodecyl- oder t-Docecylmercaptan in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf Styrol, einsetzt.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation im ersten Rührreaktor bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 135°C und im zweiten Rührreaktor bei einer Temperatur im Bereich von 115 bis 140°C polymerisiert.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch anschließend in einer Entgasungszone bei einer Temperatur im Bereich von 210 bis 235°C entgast wird.

20

25

30

35

40

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No  
PCT/EP 99/09097

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F279/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) examples	1
A	US 4 183 878 A (BILETCH HARRY A ET AL) 15 January 1980 (1980-01-15) the whole document	1
A	US 4 187 261 A (SLAMA FRANCIS J) 5 February 1980 (1980-02-05) the whole document	1
A	EP 0 422 837 A (DOW CHEMICAL CO) 17 April 1991 (1991-04-17) the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2000

Date of mailing of the international search report

30/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Meulemans, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

International Application No

PC 99/09097

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0726280	A	14-08-1996	FR 2730241 A	09-08-1996
			AT 187182 T	15-12-1999
			AT 179186 T	15-05-1999
			AU 4722096 A	27-08-1996
			CA 2168820 A	08-08-1996
			CA 2168821 A	08-08-1996
			CA 2185164 A	15-08-1996
			CN 1134946 A	06-11-1996
			CN 1134945 A	06-11-1996
			CN 1145625 A	19-03-1997
			DE 69602138 D	27-05-1999
			DE 69602138 T	25-11-1999
			DE 69605334 D	05-01-2000
			EP 0726289 A	14-08-1996
			EP 0760824 A	12-03-1997
			EP 0832902 A	01-04-1998
			ES 2132886 T	16-08-1999
			FI 960545 A	08-08-1996
			FI 960546 A	08-08-1996
			FI 963982 A	04-10-1996
			FR 2730240 A	09-08-1996
			WO 9624620 A	15-08-1996
			JP 8239434 A	17-09-1996
			JP 8239510 A	17-09-1996
			JP 9511786 T	25-11-1997
			NO 960478 A	08-08-1996
			NO 960479 A	08-08-1996
			NO 964215 A	04-10-1996
			SG 50421 A	20-07-1998
			SG 64857 A	25-05-1999
			US 5919871 A	06-07-1999
US 4183878	A	15-01-1980	NONE	
US 4187261	A	05-02-1980	NONE	
EP 0422837	A	17-04-1991	AU 624737 B	18-06-1992
			AU 6388390 A	11-04-1991
			CA 2027104 A	10-04-1991
			JP 3152109 A	28-06-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: Aktenzeichen  
PCT/EP 99/09097

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08F279/02		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14. August 1996 (1996-08-14) Beispiele	1
A	US 4 183 878 A (BILETCH HARRY A ET AL) 15. Januar 1980 (1980-01-15) das ganze Dokument	1
A	US 4 187 261 A (SLAMA FRANCIS J) 5. Februar 1980 (1980-02-05) das ganze Dokument	1
A	EP 0 422 837 A (DOW CHEMICAL CO) 17. April 1991 (1991-04-17) das ganze Dokument	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
21. März 2000		30/03/2000
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Meulemans, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PC 99/09097

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0726280 A	14-08-1996	FR 2730241 A	09-08-1996
		AT 187182 T	15-12-1999
		AT 179186 T	15-05-1999
		AU 4722096 A	27-08-1996
		CA 2168820 A	08-08-1996
		CA 2168821 A	08-08-1996
		CA 2185164 A	15-08-1996
		CN 1134946 A	06-11-1996
		CN 1134945 A	06-11-1996
		CN 1145625 A	19-03-1997
		DE 69602138 D	27-05-1999
		DE 69602138 T	25-11-1999
		DE 69605334 D	05-01-2000
		EP 0726289 A	14-08-1996
		EP 0760824 A	12-03-1997
		EP 0832902 A	01-04-1998
		ES 2132886 T	16-08-1999
		FI 960545 A	08-08-1996
		FI 960546 A	08-08-1996
		FI 963982 A	04-10-1996
		FR 2730240 A	09-08-1996
		WO 9624620 A	15-08-1996
		JP 8239434 A	17-09-1996
		JP 8239510 A	17-09-1996
		JP 9511786 T	25-11-1997
		NO 960478 A	08-08-1996
		NO 960479 A	08-08-1996
		NO 964215 A	04-10-1996
		SG 50421 A	20-07-1998
		SG 64857 A	25-05-1999
		US 5919871 A	06-07-1999
US 4183878 A	15-01-1980	KEINE	
US 4187261 A	05-02-1980	KEINE	
EP 0422837 A	17-04-1991	AU 624737 B	18-06-1992
		AU 6388390 A	11-04-1991
		CA 2027104 A	10-04-1991
		JP 3152109 A	28-06-1991